

## Synthese und Zerfall von $\lambda^3$ - bzw. $\lambda^5$ -Tetraazaphospholenen<sup>1)</sup>

Edgar Niecke\* und Hans-Günther Schäfer

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 21. April 1981

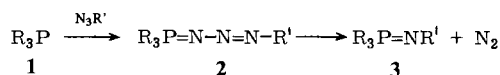
Iminophosphane **4a–c** reagieren mit *tert*-Butylazid unter [2+3]-Cycloaddition zu  $\lambda^3$ -Tetraazaphospholenen **8a–c**. Diese zerfallen thermisch oder photochemisch unter  $N_2$ -Eliminierung, wobei unter intramolekularer Oxidation des Phosphors die Diiminophosphorane **9a, b, b', c** gebildet werden. Hierbei ist **9c** nur in Form seiner [2+2]-Cycloadditionsprodukte **11c** und **12c** faßbar. Die Reaktion der Diiminophosphorane **7a, 9a** und **9c** mit *tert*-Butyl- bzw. Ethylazid ergibt die  $\lambda^5$ -Tetraazaphospholene **10a', 10c–g**. Verbindungen dieses Typs (**10i', h**) sind ebenfalls durch Umsetzung von **4b, c** mit Ethylazid zugänglich. Im Gegensatz zum  $\lambda^3$ -Tetraazaphospholen-System **8** verläuft der Zerfall der oxidierten Form **10**, wie am Beispiel von **10a'** aufgezeigt wird, thermisch unter [2+3]-Cycloreversion, während photochemisch unter  $N_2$ -Eliminierung die Bildung des  $\lambda^5$ -Diazaphosphiridins **14** beobachtet wird. Die NMR-Daten und der Zerfall der Tetraazaphospholene werden diskutiert.

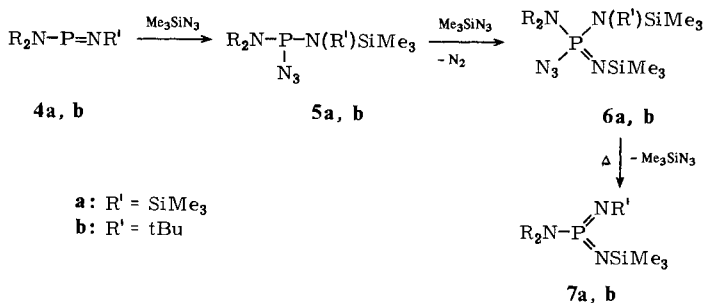
### Synthesis and Decomposition of $\lambda^3$ - and $\lambda^5$ -Tetraazaphospholenes<sup>1)</sup>

Iminophosphanes **4a–c** react with *tert*-butyl azide by [2+3]-cycloaddition to give  $\lambda^3$ -tetraazaphospholenes **8a–c**. These compounds decompose thermally or photochemically by  $N_2$ -elimination, forming diiminophosphoranes **9a, b, b', c** by intramolecular oxidation of the phosphorus atom, where **9c** can only be captured as its [2+2]-cycloaddition products **11c** and **12c**. The reaction of the diiminophosphoranes **7a, 9a**, and **9c** with *tert*-butyl or ethyl azide yields the  $\lambda^5$ -tetraazaphospholenes **10a', 10c–g**. Compounds of this type (**10i', h**) are also available by the reaction of **4b, c** with ethyl azide. In contrast to the  $\lambda^3$ -tetraazaphospholene system **8**, the oxidized form **10** [2+3]-cycloreverses thermally as shown for **10a'**, while photochemically forms the  $\lambda^5$ -diazaphosphoridine **14** under  $N_2$ -elimination. The NMR data and the decomposition of the tetraazaphospholenes are discussed.

Die von *Staudinger* entdeckte Reaktion zwischen *tert*. Phosphanen **1** und organischen Aziden **2** ist für die Knüpfung von Phosphor-Stickstoff-Doppelbindungen von hoher synthetischer Bedeutung<sup>2)</sup>. Primäres und bei geeigneter Substitution faßbares Zwischenprodukt ist das als „*Staudinger-Addukt*“ bekannte Phosphatriazadien<sup>3)</sup> **2**, aus dem durch  $N_2$ -Eliminierung dann das Iminophosphoran **3** hervorgeht.

Untersuchungen zur Kinetik<sup>4)</sup> dieser Reaktion und zum Zerfall an  $^{15}N$ -markiertem „*Staudinger-Addukt*“<sup>5)</sup> lassen vermuten, daß bei der Bildung von **3** aus **2** ein cyclischer Übergangszustand durchlaufen wird.



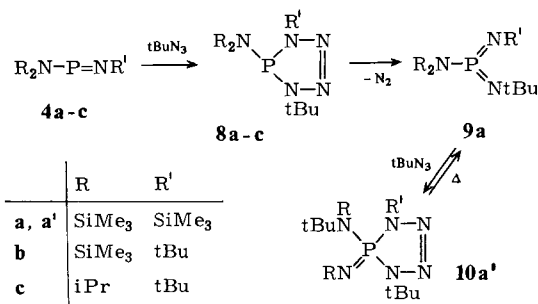


Im System Iminophosphan 4/Trimethylsilylazid führte diese Reaktion zur Entdeckung der Diiminophosphorane 7<sup>6)</sup>, den ersten Vertretern einer Verbindungsklasse mit trigonal-planar koordiniertem Phosphor<sup>7)</sup>. Ihre Isolierung gelang dabei durch thermisch induzierte Trimethylsilylazid-Eliminierung aus den Azidoiminophosphoranen 6, die ihrerseits aus den im Primärschritt der Reaktion gebildeten Azidophosphoranen 5 hervorgehen<sup>8)</sup>.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen interessierten uns entsprechende Studien im System Iminophosphan/Alkylazid, wobei der Bildungsmechanismus des Diiminophosphoran-Systems im Vordergrund der Untersuchungen stand.

### Tetrazaphospholene, Diiminophosphorane und Diazadiphosphetidine

In einer vorläufigen Mitteilung berichteten wir über die Reaktion der Aminoiminophosphane 4b,c mit *tert*-Butylazid, die unter [2 + 3]-Cycloaddition zur Bildung des bis dahin unbekanntes  $\lambda^3$ -Tetrazaphospholen-Systems 8<sup>9)</sup> verläuft.



Ein entsprechendes Reaktionsverhalten gegenüber *tert*-Butylazid beobachtet man auch für das vollständig silylierte Aminoiminophosphan 4a, wobei allerdings die Thermolabilität des  $\lambda^3$ -Tetrazaphospholens 8a nur eine NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindung, nicht aber ihre Isolierung, erlaubt. Die durch <sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle registrierten zeitlichen Veränderungen im Spektrum lassen erkennen (Abb. 1), daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion über eine N<sub>2</sub>-Eliminierung unter intramolekularer Oxidation des Phosphors ein Diiminophosphoran 9a gebildet wird. Dieses reagiert dann mit *tert*-Butylazid und unter 1,3-Trimethylsilyl-Verschiebung zum  $\lambda^5$ -Tetrazaphospholen 10a' weiter.

Das reine Diiminophosphoran 9a, das sich mit dem aus 6b zugänglichen Produkt 7b als identisch erwies<sup>7)</sup>, konnte dann durch thermisch kontrollierte [2 + 3]-Cycloreversion aus 10a' gewonnen werden.

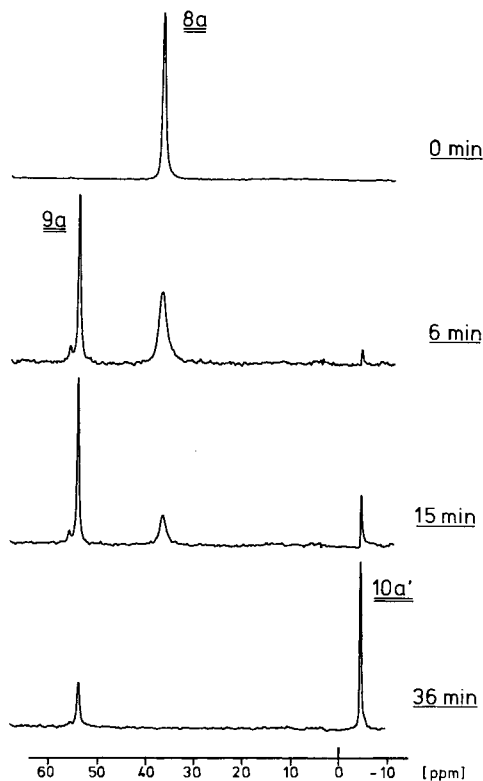
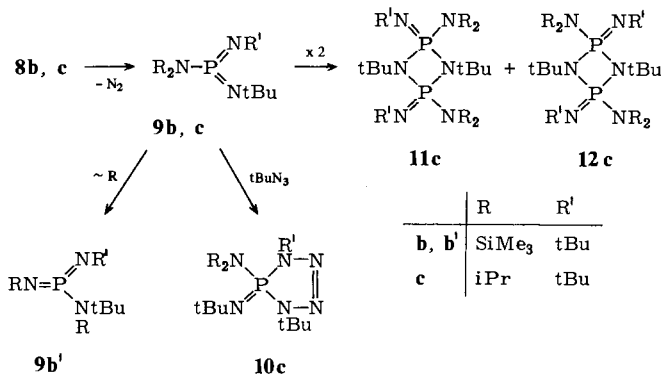


Abb. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Reaktion von **4a** mit *tert*-Butylazid bei  $30^\circ\text{C}$  (60proz. in  $\text{CDCl}_3$ )

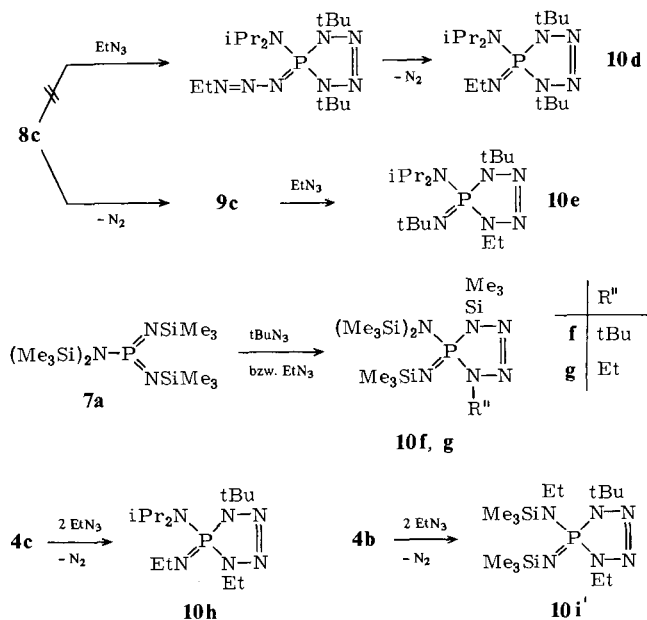
Eine höhere Zufuhr an thermischer Energie erfordert hingegen der Zerfall der  $\lambda^3$ -Tetrazaphospholene **8b, c** mit äquivalenten Einfachbindungen zur Azofunktion, wobei die oberhalb  $70^\circ\text{C}$  einsetzende  $\text{N}_2$ -Eliminierung der amin-silylierten Verbindung **8b** zur Bildung des umgelagerten Produktes **9b'** führt. Die erst bei gealterten Proben von **9b'** spektroskopisch nachzuweisende isomere Form **9b** spricht für eine langsam ablaufende



Gleichgewichtseinstellung  $9b' \rightleftharpoons 9b$  mit einem bei 25 °C nach einigen Monaten sich einstellenden Verhältnis von  $9b':9b = 6:1$ .

Im Gegensatz zu  $9b, b'$  ist das aus  $8c$  oberhalb 85 °C hervorgehende vollständig alkylierte Produkt  $9c$  unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht mehr hinreichend stabilisiert, sondern nur noch als [2+2]-Cycloadditionsprodukt  $11c$  bzw.  $12c$  mit einem in Abhängigkeit von der Reaktionsführung variierenden *cis,trans*-Verhältnis faßbar (s. NMR-Teil). Der NMR-spektroskopische Nachweis dieser Zwischenstufe  $9c$  gelang dann erst über den Umweg der Cycloreversion aus dem  $\lambda^5$ -Tetrazaphospholen  $10c$ , das seinerseits beim Zerfall von  $8c$  in Gegenwart von *tert*-Butylazid als isolierbares Nebenprodukt zugänglich ist.

Den experimentellen Beweis für die postulierte [2+3]-Cycloaddition von intermediär gebildetem Diiminophosphoran  $9c$  und *tert*-Butylazid – wie in  $9a$  – lieferte die entsprechende Umsetzung von  $8c$  mit Ethylazid, bei der nicht das aus einem „Phosphatriazadien“ hervorgehende „Staudinger-Oxidationsprodukt“  $10d$ , sondern das dazu isomere  $\lambda^5$ -Tetrazaphospholen  $10e$  gebildet wird.



Ähnlich wie  $9c$  verhält sich das vollständig silylierte Aminodiiminophosphoran  $7a$  gegenüber Alkylazid, wobei bereits unter milden Reaktionsbedingungen mit  $10f$  bzw.  $g$  die glatte Bildung des  $\lambda^5$ -Tetrazaphospholen-Systems beobachtet wird.

Der formale Ersatz einer *tert*-Butylgruppe in  $8b, c$  durch einen Ethylrest unter Ausbildung eines unsymmetrisch substituierten Ringsystems führt wie in  $8a$  zu einer deutlichen Destabilisierung. Diese äußert sich in der Umsetzung der Iminophosphane  $4b, c$  mit Ethylazid in einer spontanen  $N_2$ -Entwicklung und führt durch [2+3]-Cycloaddition der intermediär gebildeten Diiminophosphorane mit Ethylazid direkt zu den  $\lambda^5$ -Tetrazaphospholenen  $10i'$  bzw.  $h$ , wobei  $10i'$  wie  $10a'$  in der Silylimino-Form anfällt.

## NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Bemerkenswert für die Verbindungsklasse der  $\lambda^3$ -Tetrazaphospholene **8** sowohl im Vergleich zu amin-substituierten Phosphanen,  $P(N\langle \rangle)_3^{10}$ , als auch den isoelektronischen Phosphanaziden **5**<sup>8,11</sup> ist die zu beobachtende starke Hochfeldverschiebung im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum,  $\delta^{31}P = 20 - 40$  (**8**) gegenüber  $100 - 130$  (**5**); (Tab. 1).

Tab. 1. <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten der  $\lambda^3$ -Tetrazaphospholene **8a - c**<sup>a)</sup>

|  | $\delta^{1H}$ [ppm] <sup>b)</sup><br>( $J_{HP}$ [Hz]) | $\delta^{13C}$ -NMR [ppm] <sup>b)</sup> ( $J_{CP}$ [Hz]) |                    |                   |                     | $\delta^{31P}$ -NMR [ppm] |                |             |
|--|---|--|--------------------|-------------------|---------------------|---------------------------|----------------|-------------|
|  | PNC <sub>3</sub> H                                    | PN(SiC <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                       | PNSiC <sub>3</sub> | PN <sub>2</sub> C | PNCC                |                           |                |             |
|  | ---   | 2.43 (0.0)   | 3.50 (17.7)        | -0.65 (4.80)      | 55.09 (12.7)        | 30.13 (8.0)               | 34.4           |             |
|  | ---   | 3.46 (0.0)   | 4.54 (16.6)        | -----             | 56.7 (15.6)         | 30.9 (7.8)                | 36.4           |             |
|  | 3.03 (16.0)   | 3.16 (<1.0)  | -----              | -----             | 56.2 (15.1)         | 31.2 (7.5)                | 24.5           |             |
|  |   |  |                    |                   | 44.4 ( $\pm$ 0.2)c) | 21.9 (0.3)                | 47.4 (728.7)c) | 27.1 (12.5) |

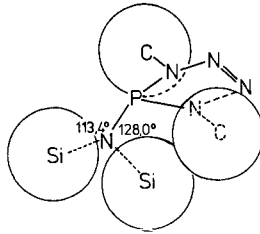
a) Vermessen in [ $D_6$ ]Toluol bei 233 K ( $\text{8c}$ ), 298 K ( $\text{8b}$ ) bzw.  $CDCl_3$  bei 233 K ( $\text{8a}$ ).

b)  $\delta$  (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) > 0 bedeutet Tieffeldverschiebung relativ zum Standard (TMS bei <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C;  $H_3PO_4$ , 85proz. bei <sup>31</sup>P).

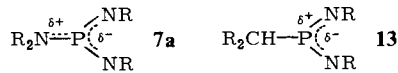
c) Bei 45°C beträgt die Kopplungskonstante der beiden tertiären C-Atome 10,5 Hz.

Da Strukturuntersuchungen an **8b** mit  $r_{PN}, r_{PN_{exo}} = 171$  pm,  $NPN = 84^\circ$ ,  $NPN_{exo} = 110^\circ$  keine ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse am Phosphoratom erkennen lassen, sind für diese Abschirmung des <sup>31</sup>P-Kerns möglicherweise Charge-Transfer-Übergänge zwischen dem nicht-bindenden Orbital am Phosphoratom und den antibindenden Orbitalen der Azogruppierung verantwortlich zu machen. Die für **8a, b** bis zum Zersetzungspunkt und für **8c** unterhalb Raumtemperatur ( $T_c = 301(3)$  K) im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zu beobachtende gehinderte Rotation um die exocyclische Phosphor-Stickstoff-Bindung ist als Folge einer sterischen Wechselwirkung zwischen den exocyclischen und den ringgebundenen Aminliganden zu verstehen. Jedenfalls legen Strukturuntersuchungen an **8b**<sup>9a)</sup> mit der beobachteten Aufweitung des einen P-N-Si-Winkels auf  $128^\circ$  eine derartige Interpretation nahe.

Die unterschiedliche Stereochemie der beiden Amins substituenten erklärt ebenfalls die dem Betrage nach stark differierenden Kopplungskonstanten  $J_{CP}$  bzw.  $J_{HP}$ , wobei den zum „freien“ Elektronenpaar am Phosphoratom ekliptisch konfigurierten Liganden wie in den rotationsbehinderten acyclischen<sup>12)</sup> und cyclischen<sup>13)</sup> Aminophosphanen die größere Wechselwirkung zugeschrieben werden sollte.

Abb. 2. Winkel P-N-Si<sup>1</sup> und P-N-Si<sup>2</sup> in **8b**

In den Aminodiiminophosphoranen äußert sich die Dreierkoordination des Phosphors in der typischen Entschirmung des <sup>31</sup>P-Kerns (Tab. 2), wobei die bislang beschriebenen Verbindungen dieses Typs mit 55 – 35 ppm<sup>6,14</sup>) in einem engen Bereich anzutreffen sind. Die Bedeutung des angekoppelten Amin-Systems als konjugativ wirkender und die Elektronendichte am Phosphorkern heraufsetzender „Substituent“ ergibt sich unmittelbar aus einem Vergleich von **7a** mit dem isoelektronischen Alkylderivat **13**<sup>15</sup>), das einen gegenüber **7a** stark entschirmten <sup>31</sup>P-Kern aufweist. In Übereinstimmung hiermit steht die für gegenüber **13** erschwerte<sup>15</sup>) und erst unter scharfen Reaktionsbedingungen ablaufende [2 + 2]-Cycloaddition der amin-substituierten Verbindung **7a**<sup>16</sup>), die aus einer Abnahme in der Polarität der Phosphor-Iminstickstoff-Bindung gegenüber **13** resultiert.



$$\mathbf{7a}, \mathbf{13}: \text{R} = \text{SiMe}_3 \quad \delta^{31\text{P}} = 55,5 \quad \delta^{31\text{P}} = 83,4$$

Tab. 2. <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten der σ<sup>3</sup>-Aminodiiminophosphorane **7a**, **9a**, **9b**, **9b'**, **9c**<sup>a)</sup>

|                | $\delta^{13\text{C}}$ [ppm] <sup>b)</sup> ( $J_{\text{CP}}$ [Hz]) |   |                     |                     | $\delta^{29\text{Si}}$ [ppm] <sup>c)</sup> ( $J_{\text{SiP}}$ [Hz]) |           |      | $\delta^{31\text{P}}$ [ppm] <sup>d)</sup> |
|----------------|---|---|---------------------|---------------------|---|-----------|------|---|
|                | P-N <sub>2</sub><br>P-N <sub>2</sub> C <sub>3</sub>               | P-N <sub>2</sub><br>P-N <sub>2</sub> C <sub>3</sub> | P-NSiC <sub>3</sub> | P-NSiC <sub>3</sub> | P-NSi   | P-NSi     | P    |   |
| <b>7a</b><br>  | -----   | -----   | 3,0 (4,7)           | 3,5 (2,6)           | - 8,0 (16,6)  | 9,4 (1,2) | 55,5 |   |
| <b>9a</b><br>  | 53,4 (9,1)<br>33,5 (16,4)   | -----   | 3,3 (2,9)           | 3,1 (2,5)           | -11,3 (18,3)  | 9,4 (0,5) | 51,4 |   |
| <b>9b</b><br>  | 53,2 (9,5)<br>33,1 (16,3)   | -----   | -----               | 3,0 (1,4)           | -----   | 8,9 (0,5) | 52,6 |   |
| <b>9b'</b><br> | 53,0 (9,1)<br>32,9 (17,0)   | 56,5 (2,6)<br>31,8 (5,6)                            | 3,0 (3,0)           | 4,1 (1,6)           | -12,0 (14,9)  | 6,8 (2,7) | 53,1 |   |
| <b>9c</b><br>  | 57,2 (12,0)   | 44,8 (7,8)  | -----               | -----               | -----   | -----     | 50,5 |   |

a)  $\delta(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}) > 0$  bedeutet Tieffeldverschiebung relativ zum Standard.

b) in  $\text{CDCl}_3$ , int. Standard TMS; c) in  $\text{C}_6\text{F}_6$ , ext. Standard TMS;

d) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{CDCl}_3$  (**9c**), ext. Standard  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85proz.

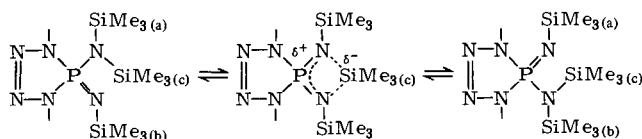
Die Konstitution für die *tert*-Butyl/Trimethylsilyl-gemischt substituierte Verbindung **9b'** und damit der Beweis für die bei der  $N_2$ -Cycloreversion von **8b** postulierte Umlagerung ergibt sich unmittelbar aus der Lage der Signale der *N*-Substituenten im  $^{13}C$ - bzw.  $^{29}Si$ -NMR-Spektrum sowie aus der Größe der Kopplungskonstanten  $|^2J_{CP}|$  bzw.  $|^2J_{SiP}|$ . Hierbei äußert sich die Nachbarschaft eines ylidischen Stickstoffatoms in einer Abschirmung des betreffenden Kerns sowie einer dem Betrage nach signifikant größeren Wechselwirkung, die dem höheren *s*-Charakter des zentral gebundenen Stickstoffatoms Rechnung trägt.

In den  $\lambda^5$ -Tetrazaphospholenen bzw.  $\lambda^5$ -Diazadiphosphetidinen erfährt das  $^{31}P$ -NMR-Signal die zu erwartende Hochfeldverschiebung (Tab. 3), wobei bei vergleichbarer *N*-Substitution die [2 + 2]-Cycloadditionsprodukte ausnahmslos bei höheren Feldstärken anzutreffen sind. Die in der Reihe **10c** – **10e** – **10h** mit zunehmendem Ersatz von *tert*-Butyl durch Ethyl einhergehende Entschirmung des Phosphoratoms ist möglicherweise auf die Abnahme des +I-Effektes zurückzuführen. Ebenfalls als Folge elektronischer Effekte sind die Änderungen in  $\delta^{31}P$  beim Übergang von Alkyl zu Trimethylsilyl zu verstehen, wobei die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der Trimethylsilylgruppe für die zu beobachtende Entschirmung des  $^{31}P$ -Kerns verantwortlich zu machen ist.

Von den bezüglich des exocyclischen Aminliganden symmetrisch substituierten  $\lambda^5$ -Tetrazaphospholenen **10c, e, f, g** und **h** weisen die alkylierten Verbindungen **10c, e** und **h** die niedrigere Rotationsbarriere für die Stickstoff-Phosphor-Bindung auf. Der hierbei zu beobachtende Gang in der Koaleszenztemperatur [303 (5) K **10c** > 293 (5) K **10e** > 288 (5) K **10h**] ist in Übereinstimmung mit der sterischen Entlastung der Moleküle beim sukzessiven Ersatz von *tert*-Butyl durch Ethyl.

Mit der unterschiedlichen Stereochemie für die beiden Isopropylgruppen verbunden sind zwei dem Betrag nach stark voneinander abweichende Wechselwirkungen für  $J_{HP}$  und  $J_{CP}$ , wobei die größeren Werte – in Anlehnung an die für **4c** getroffene Zuordnung – dem nunmehr zum Phosphor-Iminstickstoff ekliptisch zugeordneten Isopropylgruppen zuzuordnen sein sollten.

In den Amin- und Imin-trimethylsilyl-substituierten Verbindungen **10f** und **g** zeigen NMR-Temperaturstudien bereits im niederen Temperaturbereich einen reversiblen Austauschprozeß, der sich in einer Äquilibrierung der Signalgruppen von  $SiMe_{3(a)}$  und  $SiMe_{3(b)}$  [ $T_c = 285$  (5) K **10f** bzw. 255 (5) K **10g**] äußert.



Dieser 1,3-Trimethylsilyl-Verschiebung<sup>17)</sup> überlagert sich bei erhöhter Temperatur die an einer Verbreiterung des Signals von  $SiMe_{3(c)}$  erkennbare Phosphor-Stickstoff-Rotation, die schließlich im Hochtemperaturfall zur Koaleszenz der Resonanzabsorptionen von  $SiMe_{3(a,b)}$  mit  $SiMe_{3(c)}$  führt.

Die für **10e** postulierte Konstitution als die eines [2 + 3]-Cycloadditionsproduktes aus intermediär gebildetem Diiminophosphoran **9c** und Ethylazid ergibt sich aus einem

Vergleich der NMR-Daten mit **10g** und **h**, die die am Ringstickstoff gebundene Ethylgruppe durch ihre kleinen Werte in  $^3J_{CP}$  bzw. großen in  $^2J_{CP}$  ausweist.

Drei bzw. zwei Resonanzabsorptionen für die Trimethylsilylgruppen in **10a'** bzw. **10i'** belegen die umgelagerte Form für diese Verbindungen, die im Falle von **10a'** ebenfalls durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden konnte<sup>18)</sup>. Ein doppelter Satz von NMR-Daten für das [2+2]-Cycloadditionsprodukt von **9c** zeigt,

Tab. 3.  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der  $\lambda^5$ -Tetrazaphospholene **10a'**(b), **c**(d), **e**(f), **f**(g), **i'**(j), **h**(g)

|  | $\delta$ $^{13}C$ [ppm] ( $J_{CP}$ [Hz]) |                      |                       |                         |                        |                         | $\delta$ $^{31}P$ [ppm] |
|--|--|----------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
|  | =N $\overline{E}HC$                      | =N $\overline{CH}E$  | P-N $\overline{N}HC$  | P-N $\overline{N}CH$    | P-N $\overline{C}EC$   | P-N $\overline{C}CE$    |                         |
|  | =N $\overline{E}C_3$                     | =N $\overline{C}E_3$ | P-N $\overline{N}C_3$ | P-N $\overline{N}C_3$   | P-N $\overline{C}EC_3$ | P-N $\overline{C}CE_3$  |                         |
|  |  |                      |                       | P-N $\overline{N}SiC_3$ |                        | P-N $\overline{C}SiC_3$ |                         |
|  | ---                                      | ---                  | ---                   | ---                     | ---                    | ---                     | ---                     |
|  | ---                                      | ---                  | 57.2 ( 7.1)           | 29.9 ( 0.9)             | 55.3 ( 0.9)            | 32.2 ( 7.4)             | - 5.6                   |
|  | ---                                      | 3.6 ( 4.5)           | ---                   | 0.6 (<0.3)              | ---                    | 8.8 ( 1.2)              |                         |
|  | ---                                      | ---                  | ---                   | ---                     | 45.4 (14.6)            | 21.2 ( 2.5)             |                         |
|  | 50.8 ( 2.5)                              | 33.7 (12.8)          | 57.1 ( 7.2)           | 29.6 (<0.3)             | 46.5 (11.2)            | 23.7 (<0.3)             | -36.8                   |
|  | ---                                      | ---                  | ---                   | ---                     | ---                    | ---                     |                         |
|  | ---                                      | ---                  | ---                   | ---                     | ---                    | ---                     |                         |
|  | ---                                      | ---                  | 37.3 (11.2)           | 13.6 ( 2.7)             | 44.4 (13.7)            | 21.6 ( 1.0)             |                         |
|  | 49.8 ( 2.9)                              | 33.2 (13.5)          | 55.1 ( 7.4)           | 28.0 (<0.3)             | 44.0 (<0.3)            | 23.0 (<0.3)             | -26.3                   |
|  | ---                                      | ---                  | ---                   | ---                     | ---                    | ---                     |                         |
|  | ---                                      | ---                  | ---                   | ---                     | ---                    | ---                     |                         |
|  | ---                                      | ---                  | 57.0 ( 6.8)           | 29.9 ( 1.2)             | ---                    | ---                     | - 3.6                   |
|  | ---                                      | 3.5 ( 3.8)           | ---                   | 0.5 (<0.3)              | ---                    | 3.5 ( 3.8)              |                         |
|  | ---                                      | ---                  | ---                   | ---                     | ---                    | 6.2 ( 2.2)              |                         |
|  | ---                                      | ---                  | ---                   | ---                     | ---                    | ---                     |                         |
|  | ---                                      | ---                  | 38.1 (10.0)           | 15.7 ( 1.7)             | ---                    | ---                     | - 0.3                   |
|  | ---                                      | ---                  | ---                   | ---                     | ---                    | ---                     |                         |
|  | ---                                      | 2.7 ( 4.7)           | ---                   | - 0.3 ( 0.4)            | ---                    | 3.0 ( 2.8)              |                         |
|  | ---                                      | ---                  | ---                   | ---                     | ---                    | 5.6 ( 2.1)              |                         |
|  | ---                                      | ---                  | 38.6 ( 6.7)           | 14.9 ( 1.8)             | 36.9 ( 2.6)            | 17.9 ( 0.9)             |                         |
|  | ---                                      | ---                  | 56.4 ( 7.1)           | 29.1 ( 1.0)             | ---                    | ---                     | - 9.1                   |
|  | ---                                      | 2.8 ( 4.8)           | ---                   | ---                     | ---                    | 2.4 ( 1.1)              |                         |
|  | ---                                      | ---                  | ---                   | ---                     | ---                    | ---                     |                         |
|  | 37.0 ( 3.9)                              | 19.8 (24.6)          | 37.1 ( 9.2)           | 14.8 (<0.3)             | 44.8 (11.1)            | 21.7 ( 1.3)             |                         |
|  | ---                                      | ---                  | 54.8 ( 7.6)           | 27.9 (<0.3)             | 43.9 ( 1.8)            | 23.0 (<0.3)             | - 3.3                   |
|  | ---                                      | ---                  | ---                   | ---                     | ---                    | ---                     |                         |

a)  $\delta(^{13}C, ^{31}P) > 0$  bedeutet Tieffeldverschiebung relativ zum Standard ( int. TMS bei  $^{13}C$ ; ext.  $H_3PO_4$ , 85proz., bei

b) in  $C_6D_6$ , T=298K; c) in  $CDCl_3$ , T=243K; d) in  $[D_6]Toluol$ , T=258K; e) in  $[D_6]Toluol$ , T=298K; f) in  $CDCl_3$ , T=243

g) in  $CDCl_3$ , T= 258K.



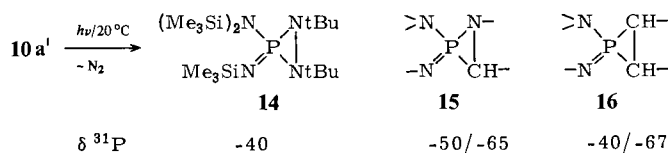
daß diese Verbindung als *cis,trans*-Isomerengemisch mit einem in Abhängigkeit von der Reaktionsführung variierenden Verhältnis von 1:1 bis 1:1.8<sup>19)</sup> vorliegt. Ordnet man versuchsweise das bei tieferem Feld erscheinende <sup>31</sup>P-NMR-Signal der *cis*-Form zu<sup>20)</sup>, so stellt dieses Isomere die thermodynamisch begünstigte Form dar.

### Zum photochemischen Zerfall der Tetrazaphospholene

Die Möglichkeit, durch Änderung der Reaktionsbedingungen den Zerfall des Tetrazaphospholen-Systems **8** bzw. **10** und damit die Produktbildung entscheidend zu beeinflussen, war der Gegenstand von photochemischen Untersuchungen an zwei repräsentativen Vertretern **8b** bzw. **10a'** dieser Verbindungsklasse.

Hierbei zeigt das  $\lambda^3$ -Tetrazaphospholen **8b** ein mit dem thermischen Zerfall dieser Verbindung vergleichbares Verhalten, wobei die bereits bei  $-40^\circ\text{C}$  zu beobachtende  $\text{N}_2$ -Eliminierung hier wie dort zur Bildung des Diiminophosphorans **9b'** führt.

Im  $\lambda^5$ -Tetrazaphospholen-System **10a'** hingegen läuft die photochemisch induzierte  $\text{N}_2$ -Eliminierung der thermischen [2+3]-Cycloreversion (**10a'**  $\rightarrow$  **9a** +  $\text{tBuN}_3$ ) den Rang ab, wobei nunmehr ein  $\lambda^5$ -Diazaphosphiridin **14** erhalten wird.



**14** gibt sich mit  $-40.6$  ppm in einer typischen Hochfeldverschiebung des <sup>31</sup>P-NMR-Signals gegenüber dem Edukt zu erkennen<sup>21)</sup>, während für das zum  $\lambda^5$ -Diazaphosphiridin **14** isoelektronische  $\lambda^5$ -Azaphosphiridin **15** und  $\lambda^5$ -Phosphiran-System **16** bei vergleichbarer Substitution am Phosphor ähnliche Werte in  $\delta^{31}\text{P}$  beobachtet werden<sup>22)</sup>.

Tab. 4. <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten des  $\lambda^5$ -Diazaphosphiridins **14a)**

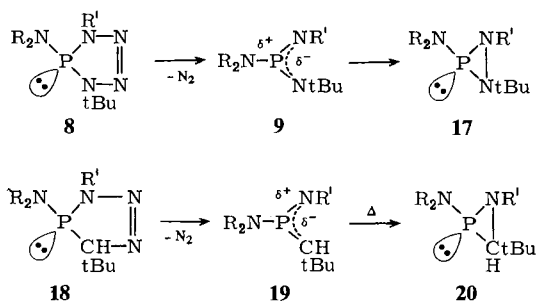
|   | $\delta^{13}\text{C}$ [ppm] ( $J_{\text{CP}}$ [Hz]) | $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm] ( $J_{\text{SiP}}$ [Hz]) | $\delta^{31}\text{P}$ |
|---|---|---|-----------------------|
| $\text{PNCMe}_3$  | 55.5 ( 1.2)   | [56.1 ( $\pm 10.0$ )<br>[55.6 ( $\mp 12.0$ )]]        |                       |
| $\text{PNCMe}_3$  | 29.9 ( 6.7)   | [26.3 ( 13.2)]<br>[26.4 (< 0.3)]                      |                       |
| $\text{PN} \begin{array}{l} \text{SiMe}_3 \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$ | 4.7 ( 1.8)  | 8.0 (<0.5)  | - 40.2                |
| $\text{PN} \begin{array}{l} \text{SiMe}_3 \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$ | 4.7 ( 2.2)  | 7.3 ( 1.5)  |                       |
| $\text{PNSiMe}_3$   | 3.8 ( 3.6)  | - 14.5 (25.0)   |                       |

a) In  $\text{CDCl}_3$  (30proz.), interner Standard TMS, T = 298 K. Die Daten der Messung bei 238 K (in  $[\text{D}_0]$ Toluol) sind in eckigen Klammern aufgeführt.

Ein einfacher Satz von NMR-Daten für die beiden *tert*-Butylliganden in **14** bei 25 °C belegt ihre Position an den Ringstickstoffatomen und damit auch die 1,3-Trimethylsilyl-Verschiebung beim Zerfall von **10a'**. Die zu beobachtende Verdoppelung dieser Signalgruppen bei Temperaturniedrigung ( $T_c = 278$  (5) K) beweist die *trans*-Konfiguration des Moleküls im Grundzustand, die auch für 1,2,3-Tri-*tert*-butyldiazaphosphiridin-3-oxid<sup>23)</sup> bewiesen werden konnte<sup>24)</sup>. Damit erklärt sich die bei Raumtemperatur vorgetäuschte  $C_s$ -Symmetrie des Moleküls als Folge einer auf der NMR-Zeitskala rasch verlaufenden Stickstoffinversion. Ähnlich wie in **10f** führen sterische Wechselwirkungen mit den ringgebundenen *tert*-Butylliganden zu einer Fixierung der Bis(trimethylsilyl)aminogruppe, die aufgrund der bei Raumtemperatur noch nicht einsetzenden 1,3-Trimethylsilyl-Verschiebung zu einer Verdoppelung der Resonanzabsorptionen dieser Aminliganden führt.

### Diskussion der Ergebnisse

Für die aus einer  $N_2$ -Cycloelimination der  $\lambda^3$ -Tetrazaphospholene **8** hervorgehenden Primärfragmente besteht die Möglichkeit, sich durch Konjugation über das Heteroatom (**9**) oder aber durch Ringschluß (**17**) zu stabilisieren. Ausschlaggebend für den Verlauf der Reaktion ist dabei der relative Energieinhalt von **9** im Vergleich zu **17** sowie die Energiebarriere des Überganges **9**  $\rightarrow$  **17**, die darüber entscheiden sollte, ob ein gegenüber **17** energetisch ungünstiges Phosphor-Stickstoff-Ylid **9** erhalten werden kann.

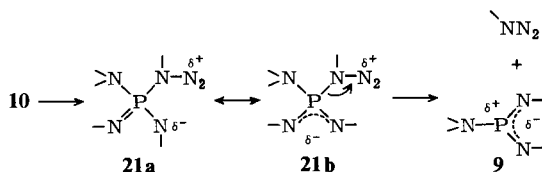


Dies ist der Fall für das aus dem 1,2,3,4- $\lambda^3$ -Triazaphospholen **18** entstehende und zu **8c** isoelektronische Aminoiminomethylenphosphoran **19**, das zwar eine für die Isolierung der Verbindung hinreichende kinetische Stabilisierung erfährt, jedoch bei erhöhter Temperatur einer Valenzisomerisierung zum 1,2,3- $\lambda^3$ -Azaphosphiridin **20** unterliegt<sup>1)</sup>.

Überträgt man diesen Befund auf den Zerfall des  $\lambda^3$ -Tetrazaphospholen-Systems **8**, so wird die beobachtete Bildung der Diiminophosphorane **9** vollends aus der im Vergleich zur C–N- (in **20**) geringeren N–N-Bindungsenergie (in **17**) verständlich. Hierbei ist sogar anzunehmen, daß die Energie der geschlossenen Form **17** über der des Pseudo-Allylanion-Systems **9** liegt<sup>25)</sup>.

Die im Gegensatz zum  $\lambda^3$ -Tetrazaphospholen **8** für das  $\lambda^5$ -Tetrazaphospholen-System **10** als Konkurrenz zur photochemischen  $N_2$ -Eliminierung zu beobachtende thermische [2 + 3]-Cycloreversion ist möglicherweise auf die gegenüber einem Imino-

phosphan **4** energetisch begünstigte Bildung eines Diiminophosphorans **9** zurückzuführen. Darüber hinaus ist für die aus **10** durch heterolytische Spaltung einer Einfachbindung zur Azofunktion hervorgehenden Primärfragmente **21a** die Möglichkeit gegeben, ihre partielle negative Ladung durch Konjugation **21b** zu stabilisieren.



Damit verbunden ist eine Schwächung der Phosphor-Stickstoff(Azid)-Bindung, die ebenfalls die beobachtete Azid-Eliminierung der oxidierten Form **10** verständlich machen würde.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* sowie aus Mitteln der *Universität Bielefeld* dankenswerterweise unterstützt. Ebenso gilt unser Dank den Herren Prof. Dr. H. Lackner, Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, und Dr. N. Risch, Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, für die Messung von  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sowie Dr. D. Böhler, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, für die Aufnahme von Massenspektren.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet. – IR-Spektren: bei Flüssigkeiten kapillar, Festkörper als Nujol- bzw. Kel-F-Verreibung zwischen KBr-Platten. Perkin-Elmer Gitterspektrometer Modell 325/180. – Massenspektren: Varian MAT CH 5 bzw. 311 A, 70 eV, Direkteinlaß. –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Bruker E 60, Varian EM 360 L und Bruker WP 80, sofern nicht anders angegeben, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw. Toluol, int. Standard TMS. –  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Varian XL-100, Bruker WP 80 und Varian FT 80 A, sofern nicht anders angegeben, in  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , int. Standard TMS. –  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren: Bruker HX 8 (in  $\text{C}_6\text{F}_6$ , int. Standard TMS) bzw. Varian FT 80 A (in  $\text{CDCl}_3$ , int. Standard TMS). –  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Bruker HX 8, Bruker WP 60 BS und Varian FT 80 A, sofern nicht anders angegeben, in  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ext. Standard 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . – Bei allen NMR-Daten bedeutet positives Vorzeichen Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

Die *Photolysen* wurden im geschlossenen NMR-Röhrchen durch Bestrahlung von außen mit einer UV-Lampe TQ 150 (150 W) durchgeführt.

Darstellung der Ausgangsverbindungen: *[Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan* <sup>26)</sup> (**4a**) nach Scherer und Kuhn <sup>27)</sup>, *[Bis(trimethylsilyl)amino](tert-butylimino)phosphan* <sup>28)</sup> (**4b**) nach Flick <sup>29)</sup>, *(tert-Butylimino)(diisopropylamino)phosphan* <sup>30)</sup> (**4c**) nach Zorn <sup>31)</sup>, *Trimethylsilylazid* <sup>32)</sup>, *tert-Butylazid* <sup>33)</sup> und *Ethylazid* <sup>2)</sup> nach Literaturvorschriften.

*5-[Bis(trimethylsilyl)amino]-1-tert-butyl-4-(trimethylsilyl)- $\Delta^2$ -tetrazaphospholen* (**8a**): Im NMR-Röhrchen werden 1.1 g (4.0 mmol) **4a** in 1 ml  $\text{CDCl}_3$  und 0.85 g (8.6 mmol) *tert*-Butylazid vereinigt, wobei  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch die quantitative Bildung von **8a** beobachtet wird ( $T = -30^\circ\text{C}$ ). **8a** ist oberhalb  $0^\circ\text{C}$  instabil und zerfällt unter  $\text{N}_2$ -Eliminierung zu **7b**. Daher wurde **8a** nur spektroskopisch charakterisiert.

5-[Bis(trimethylsilyl)amino]-1,4-di-*tert*-butyl- $\Delta^2$ -tetrazaphospholen (**8b**): 20.4 g (100 mmol) **4b** und 9.9 g (100 mmol) *tert*-Butylazid werden in Ether 2 h unter Rückfluß gekocht. Der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch bestimmte Umsatz ist nahezu quantitativ. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird bei  $-18^\circ\text{C}$  aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 25.8 g (85%), Schmp.  $78^\circ\text{C}$  (Zers.). – MS:  $m/e = 361\text{ M}^+$  (6%);  $333\text{ M}^+ - \text{N}_2$  (2);  $318\text{ M}^+ - \text{N}_2, - \text{Me}$  (41);  $276\text{ M}^+ - \text{N}_2, - \text{CMe}_3$  (10);  $262\text{ M}^+ - \text{Me}_3\text{CN}_3$  (100);  $247\text{ M}^+ - \text{Me}_3\text{CN}_3, - \text{Me}$  (10); und weitere kleinere Bruchstücke. – IR: 1450 sst, 1375 s, 1352 st, 1265 m, 1252 sst, 1074 s, 1035 s, 953 m – st, 896 sst, 868 sst, 840 m – st, 826 m, 736 s, 678, 665  $\text{cm}^{-1}$  s. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$   $\delta = 0.10$  (d),  $^4J_{\text{HP}} = 0.1$  Hz, bzw. 0.30,  $^4J_{\text{HP}} = 3.6$  Hz;  $\text{N}(\text{CMe}_3)$  1.45 (s).

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{PSi}_2$  (361.6) Ber. C 46.50 H 10.03 N 19.37 P 8.56  
Gef. C 46.99 H 10.10 N 18.64 P 8.30

1,4-Di-*tert*-butyl-5-(diisopropylamino)- $\Delta^2$ -tetrazaphospholen (**8c**): 4.0 g (20 mmol) **4c** werden unter Rühren zu 2.0 g (20 mmol) *tert*-Butylazid in 10 ml  $\text{CS}_2$  getropft. Es wird 3 h unter Rückfluß gehalten. Der nach Abziehen von Azid und  $\text{CS}_2$  verbleibende Rückstand wird bei  $-78^\circ\text{C}$  aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 5.8 g (95%), Schmp.  $77^\circ\text{C}$ . – MS (70 eV):  $m/e = 301\text{ M}^+$  (5%);  $258\text{ M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$  (13);  $201\text{ M}^+ - \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$  (81);  $174\text{ M}^+ - \text{Me}_3\text{CN}_3, - \text{C}_3\text{H}_7, + \text{Me}$  (13);  $145\text{ M}^+ - \text{Me}_3\text{CN}_3, - \text{C}_4\text{H}_9$  (100); und weitere Bruchstücke. – IR: 2960 st, 2870 st, 1440 s, 1400 st, 1355 st, 1335 st, 1254 sst, 1220 st, 1162 m, 1040 m, 992 st, 950 s, 925 s, 900 st, 847 st, 835 s, 750 st, 715 s, 680 m, 650 m, 635  $\text{cm}^{-1}$  m. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $T = 288\text{ K}$ ):  $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$   $\delta = 0.95$  (d),  $^4J_{\text{HP}} < 0.3$  Hz, bzw. 1.39 (d),  $^4J_{\text{HP}} < 0.3$  Hz;  $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2 = 3.03$  (d),  $^3J_{\text{HP}} = 16.0$  Hz, bzw. 3.16 (d),  $^3J_{\text{HP}} < 1.0$  Hz;  $\text{NCMe}_3 = 1.49$  (d),  $^4J_{\text{HP}} = 0.85$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $T = 318\text{ K}$ ):  $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$   $\delta = 24.69$  (d),  $^3J_{\text{CP}} = 6.7$  Hz;  $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2 = 46.39$  (d),  $^2J_{\text{CP}} = 10.5$  Hz;  $\text{NCMe}_3 = 31.1$  (d),  $^3J_{\text{CP}} = 7.2$  Hz;  $\text{NCMe}_3 = 56.2$  (d),  $^2J_{\text{CP}} = 15.3$  Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{P}$  (301.3) Ber. C 55.81 H 10.60 N 23.26 P 10.30  
Gef. C 55.80 H 10.82 N 23.21 P 10.10  
Molmasse 304 (osmometr. in Benzol), 301 (MS)

[Bis(trimethylsilyl)amino](*tert*-butylimino)(trimethylsilylimino)phosphoran (**9a**): 2.3 g (5.3 mmol) **10a'** werden i. Vak. bei  $140^\circ\text{C}$  pyrolysiert (höhere Temp. fördert die Umaminierung zu **9b'**). 0.60 g (32%) **9a** destillieren bei  $85 - 88^\circ\text{C}/0.1$  Torr ab. – IR: 1440 s, 1400 st, 1355 st, 1335 st, 1254 sst, 1220 st, 1162 m, 1040 m, 992 st, 950 s, 925 s, 900 st, 847 st, 835 s, 750 st, 715 s, 680 m, 650 m, 635  $\text{cm}^{-1}$  m. –  $^1\text{H-NMR}$ : =  $\text{NSiMe}_3$   $\delta = 0.12$  (d),  $^4J_{\text{HP}} = 0.45$  Hz;  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  0.33 (s); =  $\text{NCMe}_3$  1.23 (d),  $^4J_{\text{HP}} = 1.35$  Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{PSi}_3$  (349.4) Ber. C 44.69 H 10.30 N 12.02 P 8.87  
Gef. C 44.98 H 10.19 N 12.25 P 9.21

(*tert*-Butylimino)[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphoran (**9b'**): 18.7 g (52 mmol) **8b** in 40 ml Toluol werden 3 h auf  $90^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach  $^{31}\text{P}$ -NMR-bestimmtem Reaktionsende wird i. Vak. fraktionierend destilliert. Ausb. 11.8 g (68%), Sdp.  $70^\circ\text{C}/0.1$  Torr. – MS: Bisher wurde kein reproduzierbares Massenspektrum erhalten. – IR: 1465 st, 1440 st, 1400 sst, 1390 sst, 1360 s, 1355 sst, 1250 s, 1245 sst, 1220 st, 1180 m, 1158 m, 1045 m, 1000 st, 930 st, 915 s, 900 st, 860 s, 840 sst, 792 s, 750 m, 720 s, 680 m, 650 s, 635  $\text{cm}^{-1}$  s. –  $^1\text{H-NMR}$ : =  $\text{NSiMe}_3$   $\delta = 0.11$  (d),  $^4J_{\text{HP}} = 0.50$  Hz;  $\text{NSiMe}_3$  0.38 (s);  $\text{NCMe}_3$  1.48 (s); =  $\text{NCMe}_3$  1.29 (d),  $^4J_{\text{HP}} = 1.30$  Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{PSi}_2$  (333.3) Ber. C 50.45 H 10.80 N 12.60 P 9.29  
Gef. C 49.39 H 10.70 N 12.80 P 9.86

[Bis(trimethylsilyl)amino]bis(*tert*-butylimino)phosphoran (**9b**) läßt sich in gealterten Proben von **9b'** nach einigen Monaten spektroskopisch nachweisen. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$   $\delta = 0.32$  (s); =  $\text{NCMe}_3$  1.26 (d),  $^4J_{\text{HP}} = 0.65$  Hz.

*Bis(tert-butylimino)(diisopropylamino)phosphoran (9c)*: 40.2 g (133 mmol) **8c** in 40 ml Toluol werden zu 30.0 g (303 mmol) *tert*-Butylazid getropft. Es wird 1 h unter Rückfluß gehalten. Das nach Abziehen von überschüssigem Azid und Lösungsmittel bei 40°C i. Vak.) verbleibende Gemisch von **10c** und **11c/12c** (ca. 1:2,  $^{31}\text{P}$ -NMR) wird bei 140°C (Ölbadtemp.) schnell pyrolysiert. Bei 76°C/0.1 Torr destillieren 5.4 g (15%) **9c** ab (ab 80°C/0.1 Torr beginnen **11c/12c** zu sublimieren). Aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit wurde **9c** bislang nur NMR-spektroskopisch charakterisiert. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $T = 298\text{ K}$ ):  $\text{N}(\text{CHMe}_2)_2$   $\delta = 1.17$  (d),  $^3J_{\text{HH}} = 7.25$  Hz;  $=\text{NCMe}_3$  1.27 (d),  $^4J_{\text{HP}} = 0.40$  Hz;  $\text{N}(\text{CHMe}_2)_2$  3.55 (dsept),  $^3J_{\text{HH}} = 7.25$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 18.5$  Hz.

*1-tert-Butyl-5-[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]-5-(trimethylsilylimino)- $\Delta^2$ - $\lambda^5$ -tetrazaphospholen (10a')*: 8.2 g (30 mmol) **4a** werden unter Rühren bei 50°C in 7.9 g (80 mmol) *tert*-Butylazid in 40 ml  $\text{CS}_2$  getropft. Man rührt 3 h bei 40°C nach, zieht dann Azid und  $\text{CS}_2$  i. Vak. ab und kristallisiert den Rückstand aus Toluol um. Ausb. 0.80 g (6%) vom Schmp. 119°C. – MS:  $m/e = 448\text{ M}^+$  (2.7%);  $433\text{ M}^+ - \text{Me}$  (17.9);  $390\text{ M}^+ - \text{C}_4\text{H}_{10}$  (8);  $349\text{ M}^+ - \text{Me}_3\text{CN}_3$  (9);  $334\text{ M}^+ - \text{Me}_3\text{CN}_3$ ,  $-\text{Me}$  (100);  $291\text{ M}^+ - \text{Me}_3\text{CN}_3$ ,  $-\text{C}_4\text{H}_{10}$  (48);  $278\text{ M}^+ - \text{Me}_3\text{CN}_3$ ,  $-\text{Me}_3\text{CN}$  (97);  $236\text{ M}^+ - \text{Me}_3\text{CN}_3$ ,  $-\text{Me}_3\text{CN}$ ,  $-\text{Me}_3\text{CN}$ ,  $-\text{Me}$  (31); und weitere Bruchstücke. – IR: 2960 sst, 2900 st, 1460 s, 1440 s, 1392 m, 1364 m, 1296 sst, 1255 sst, 1222 st, 1183 m, 1108 m, 1064 m, 1046 m – st, 1020 m, 1004 m – st, 968 st, br, 910 m – st, 885 st, 860 Sch, 845 sst, br, 795 m, 773 m – s, 745 m – s, 725 s, 685 s, 670 s, 620 s, 574 s, 495  $\text{cm}^{-1}$  s. –  $^1\text{H}$ -NMR:  $=\text{NSiMe}_3$   $\delta = 0.42$  (d),  $^4J_{\text{HP}} = 1.2$  Hz;  $\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{CMe}_3)$  0.13 (d),  $^4J_{\text{HP}} = 0.6$  Hz;  $\text{NSiMe}_3$  0.46 (d),  $^4J_{\text{HP}} = 1.2$  Hz;  $\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{CMe}_3)$  1.20 (d),  $^4J_{\text{HP}} = 0.6$  Hz;  $\text{NCMe}_3$  1.56 (s).

$\text{C}_{17}\text{H}_{45}\text{N}_6\text{PSi}_3$  (448.8) Ber. C 45.50 H 10.11 N 18.73 P 6.90

Gef. C 46.19 H 9.87 N 17.40 P 6.32 Molmasse 448 (MS)

*1,4-Di-tert-butyl-5-(tert-butylimino)-5-(diisopropylamino)- $\Delta^2$ - $\lambda^5$ -tetrazaphospholen (10c)*: In 29.7 g (300 mmol) *tert*-Butylazid werden bei 80°C unter Rühren 22.4 g (111 mmol) **4c** getropft. Das Gemisch wird 3 h bei 80°C gerührt, dann überschüssiges Azid i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird bei  $-18^\circ\text{C}$  fraktionierend aus *n*-Pentan kristallisiert. Die nach Abtrennung von **11c/12c** ausfallenden Kristalle von **10c**, 6.8 g (19%), sind nach Trocknen i. Vak. analysenrein, Schmp. 124 (4)°C (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR:  $=\text{NCMe}_3$   $\delta = 1.26$  (d),  $^4J_{\text{HP}} = 1.35$  Hz;  $\text{NCMe}_3$  1.59 (s);  $\text{N}(\text{CHMe}_2)_2$  1.14 (d),  $^3J_{\text{HH}} = 6.75$  Hz, bzw. 1.45 (d),  $^3J_{\text{HH}} = 6.75$  Hz;  $\text{N}(\text{CHMe}_2)_2$  2.55 (dsept),  $^3J_{\text{HH}} = 6.75$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 6.7$  Hz, bzw. 2.94 (dsept),  $^3J_{\text{HH}} = 6.75$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 24.0$  Hz ( $T_c = 303$  (5) K).

$\text{C}_{18}\text{H}_{41}\text{N}_6\text{P}$  (372.5) Ber. C 58.03 H 11.09 N 22.56 P 8.31

Gef. C 58.47 H 11.19 N 20.03 P 8.72

*1-tert-Butyl-5-(tert-butylimino)-5-(diisopropylamino)-4-ethyl- $\Delta^2$ - $\lambda^5$ -tetrazaphospholen (10e)*: Zu 7.2 g (24 mmol) **8c** in 10 ml Toluol werden unter Rühren bei Raumtemp. 10 g (141 mmol) Ethylazid in 40 ml Toluol getropft. Die Lösung wird 14 h auf 90°C gehalten, dann von Azid und Toluol i. Vak. befreit. Aus dem in 10 ml Pentan aufgenommenen Rückstand fallen bei  $-80^\circ\text{C}$  kleine Kristalle aus, Ausb. 2.4 g (28%), Schmp. 95 (4)°C. – MS:  $m/e = 344\text{ M}^+$  (3%);  $329\text{ M}^+ - \text{Me}$  (4);  $301\text{ M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$  (13);  $273\text{ M}^+ - \text{Me}_3\text{CN}$  (2);  $258\text{ M}^+ - \text{Me}_3\text{CN}$ ,  $-\text{Me}$  (19);  $245\text{ M}^+ - \text{Me}_3\text{CN}_3$  (49);  $230\text{ M}^+ - \text{Me}_3\text{CN}$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$  (oder  $\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{CN}$ ,  $-\text{Me}$ ) (46);  $216\text{ M}^+ - \text{Me}_3\text{C}$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3$  (5);  $202\text{ M}^+ - \text{Me}_3\text{CN}$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3$  (37);  $173\text{ M}^+ - \text{Me}_3\text{C}$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$  (100); und weitere kleine Bruchstücke. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $T = 298\text{ K}$ ):  $=\text{NCMe}_3$   $\delta = 1.19$  (d),  $^4J_{\text{HP}} = 1.35$  Hz;  $\text{NCMe}_3$  1.58 (s);  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  1.46 (t),  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  3.46 (dq),  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 3.3$  Hz;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  und  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  verbreitert. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $T = 243\text{ K}$ ):  $=\text{NCMe}_3$   $\delta = 1.19$  (d),  $^4J_{\text{HP}} = 1.35$  Hz;  $\text{NCMe}_3$  1.58 (s);  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  1.46 (t),  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 3.3$  Hz;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  2.43 bzw. 2.80,  $J_{\text{HP}}$  nicht aufgelöst;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  1.41 (d),  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, bzw. 1.16 (d),  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz. –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $T = 298\text{ K}$ ):  $=\text{NCMe}_3$   $\delta = 51.0$  (br),  $^2J_{\text{CP}}$  nicht aufgelöst;  $=\text{NCMe}_3$  34.5 (d),  $^3J_{\text{CP}} = 13.3$  Hz;  $\text{NCMe}_3$  56.6 (d),  $^2J_{\text{CP}} = 6.8$  Hz;  $\text{NCMe}_3$  29.4 (s);  $\text{CHMe}_2$

45.8 (d),  $^2J_{CP} = 6.8$  Hz;  $CHMe_2$  22.2 (s);  $CH_2CH_3$  38.7 (d),  $^2J_{CP} = 11.2$  Hz;  $CH_2CH_3$  14.5 (d),  $^3J_{CP} = 3.0$  Hz.

$C_{16}H_{37}N_6P$  (344.5) Ber. C 54.24 H 13.82 N 23.73 P 8.76  
Gef. C 54.68 H 12.86 N 23.23 P 8.80 Molmasse 344 (MS)

*1-tert-Butyl-5-[bis(trimethylsilyl)amino]-4-(trimethylsilyl)-5-(trimethylsilylimino)- $\Delta^2$ - $\lambda^5$ -tetrazaphospholen (10f)*: 3.8 g (11 mmol) **7a** in 4 ml  $CH_2Cl_2$  werden in die Lösung von 1.1 g (11 mmol) *tert*-Butylazid in 15 ml  $CS_2$  getropft. Es wird 2 h unter Rückfluß gehalten, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand bei 60°C/0.1 Torr getrocknet und bei -20°C aus Toluol umkristallisiert. Kleine, farblose Kristalle, 3.6 g (78%), Schmp. 108 (3)°C. – MS: Bisher wurde kein reproduzierbares Massenspektrum erhalten. – IR (Toluol): 2960 st, 2900 st, 1600 st, 1500 sst, 1455 st, br, 1370 s, 1330 sst, 1276 s, 1265 st, 1255 s, 1208 s, 1185 s, 1110 s, 1085 m–st, 1050 s, 1035 m–st, 970 m–st, 955 m–st, 910 s–m, 855 sst, 850 s, 810 m, 724 sst, 690 sst, 648 s, 590 s, 456  $cm^{-1}$  st (Toluol wurde nicht kompensiert!). –  $^1H$ -NMR ( $T = 233$  K): =  $NSiMe_3$   $\delta = -0.02$  (s);  $N(SiMe_3)_2$  0.16 (s) bzw. 0.35 (s);  $NSiMe_3$  0.41 (s);  $NCMe_3$  1.56 (s) ( $T_c = 258$  K). –  $^1H$ -NMR ( $T = 298$  K): =  $NSiMe_3$  und  $N(SiMe_3)(SiMe_3)$   $\delta = 0.09$  (s, Int. = 2);  $N(SiMe_3)(SiMe_3)$  0.37 (s);  $NSiMe_3$  0.42 (s);  $NCMe_3$  1.56 (s).

$C_{16}H_{45}N_6PSi_4$  (464.9) Ber. C 41.34 H 9.76 N 18.08 P 6.66  
Gef. C 42.84 H 9.94 N 17.03 P 6.46

*5-[Bis(trimethylsilyl)amino]-1-ethyl-4-(trimethylsilyl)-5-(trimethylsilylimino)- $\Delta^2$ - $\lambda^5$ -tetrazaphospholen (10g)*: 15.0 g (41 mmol) **7a** in 60 ml Ether werden bei Raumtemp. mit 3.0 g (42 mmol) Ethylazid versetzt. Nach 1 h Nachrühren und Abziehen der Lösungsmittel wird der Rückstand i. Vak. fraktionierend destilliert. Ausb. 14.1 g (79%), farblose Kristalle, Schmp. 74°C, Sdp. 125°C/0.1 Torr. – IR: 1405 m, 1360 m, 1295 sst, 1250 sst, 1245 Sch, 1180 m, 1090 s, 1077 m, 1040 m, 988 sst, 962 st, 900 sst, 860 Sch, 840 sst, br, 800 s, 768 m, 750 s, 748 m, 686 s, 672 s, 660 s, 632 s, 600 s, 546 s, 500  $cm^{-1}$  s. –  $^1H$ -NMR ( $T = 223$  K): =  $NSiMe_3$   $\delta = -0.7$  (s);  $N(SiMe_3)_2$  0.11 (s) bzw. 0.37 (s);  $NSiMe_3$  0.42 (s);  $CH_2CH_3$  1.43 (dt),  $^3J_{HH} = 7.2$ ,  $^4J_{HP} = 0.55$  Hz;  $CH_2CH_3$  3.53 (dq),  $^3J_{HH} = 7.2$ ,  $^3J_{HP} = 4.8$  Hz. –  $^1H$ -NMR ( $T = 298$  K): =  $NSiMe_3$  und  $N(SiMe_3)_2$  0.03 (breit, Int. 2), bzw. 0.37 (breit, Int. 1);  $NSiMe_3$  0.42 (s);  $CH_2CH_3$  1.47 ( $J_{HH}$  und  $J_{HP}$  wie oben);  $CH_2CH_3$  3.53 ( $J_{HH}$  und  $J_{HP}$  wie oben). –  $^{13}C$ -NMR ( $T = 298$  K): alle  $SiMe_3$ :  $\delta = 3.3$  (breit, Int. 2), 0.1 (d),  $^3J_{CP} = 2.5$  Hz; 6.0 (breit, Int. 1);  $CH_2CH_3$  38.52 (d),  $^2J_{CP} = 10.0$  Hz;  $CH_2CH_3$  15.42 (d),  $^3J_{CP} = 1.8$  Hz.

$C_{14}H_{14}N_6PSi_4$  (436.4) Ber. C 38.53 H 9.39 N 19.25 P 7.10  
Gef. C 38.24 H 9.30 N 18.63 P 7.02 Molmasse 436 (MS)

*1-tert-Butyl-4-ethyl-5-[ethyl(trimethylsilyl)amino]-5-(trimethylsilylimino)- $\Delta^2$ - $\lambda^5$ -tetrazaphospholen (10i)*: Bei 50°C werden 24.9 g (95 mmol) **4b** in eine Lösung von 14.2 g (200 mmol) Ethylazid in 6 ml *n*-Hexan getropft. Es zeigt sich eine stürmische Stickstoffentwicklung. Die Lösung wird 20 h bei 40°C nachgerührt, dann i. Vak. von Lösungsmittel und überschüssigem Azid befreit. Aus dem in Toluol aufgenommenen Rückstand fallen bei -20°C kleine Kristalle von **10i'** aus, Schmp. 73 (3)°C. – MS:  $m/e = 376 M^+$  (3%);  $361 M^+ - Me$  (5);  $346 M^+ - C_2H_6$  (9);  $333 M^+ - C_2H_5N$  (7);  $305 M^+ - C_2H_5N_3$  (39);  $290 M^+ - C_2H_5N_3, - Me$  (23);  $262 M^+ - C_2H_5N_3, - C_2H_5N$  (88);  $234 M^+ - C_2H_5N_3, - Me_3CN$  (100); und weitere kleinere Bruchstücke. –  $^1H$ -NMR: =  $NSiMe_3$   $\delta = 0.09^a$ ;  $N(SiMe_3)$  0.27<sup>a</sup>;  $N(SiMe_3)(CH_2CH_3)$  2.82 (dq),  $^3J_{HH} = 7.04$  Hz,  $^3J_{HP}$ <sup>a</sup>;  $N(SiMe_3)(CH_2CH_3)$  1.10 (dd),  $^3J_{HH} = 7.04$  Hz,  $^4J_{HP}$ <sup>a</sup>;  $NCH_2CH_3$  3.45 (dq),  $^3J_{HH} = 7.04$ ,  $^3J_{HP} = 5.2$  Hz;  $NCH_2CH_3$  1.42 (dd),  $^3J_{HH} = 7.04$  Hz,  $^4J_{HP}$ <sup>a</sup>. – <sup>a</sup>) = nicht aufgelöst.

$C_{14}H_{37}N_6PSi_2$  (376.6) Ber. C 44.65 H 9.90 N 22.31 P 8.22  
Gef. C 47.37 H 10.25 N 18.15 P 8.32 Molmasse 376 (MS)

*1-tert-Butyl-5-(diisopropylamino)-4-ethyl-5-(ethylimino)- $\Delta^2$ - $\lambda^5$ -tetrazaphospholen (10h)*: 10.1 g (50 mmol) **4c** werden bei Raumtemp. unter Rühren zu 7.1 g (100 mmol) Ethylazid in 6 ml Ether getropft. Es wird langsam bis 40 °C erwärmt und nach Ende der Stickstoffentwicklung noch 20 h bei Raumtemp. gerührt. Lösungsmittel und nicht umgesetztes Azid werden bei Raumtemp./0.1 Torr abgezogen, der Rückstand wird in 5 ml Toluol aufgenommen. Man läßt bei -18 °C auskristallisieren. Ausb. 4.3 g (27%), kleine, farblose Kristalle, Schmp. 82 (4) °C. – MS:  $m/e$  = 316  $M^+$  (3%); 273  $M^+$  –  $C_3H_7$  (29); 259  $M^+$  –  $C_4H_9$  (oder –  $C_2H_5N$ ) (14); 244  $M^+$  –  $C_4H_9$ , – Me (20); 230  $M^+$  –  $C_2H_5$ , –  $C_4H_9$  (11); 217  $M^+$  –  $Me_3CN_3$  (91); 202  $M^+$  –  $Me_3CN_3$ , – Me (79); 188  $M^+$  –  $C_2H_5$ , –  $Me_3CN_3$  (56); 174  $M^+$  –  $Me_3CN_3$ , –  $C_2H_5N$  (88); 173  $M^+$  –  $C_2H_5N$ , –  $N(C_2H_7)_2$  (100). – IR: 1405 m, 1372 st, 1361 st, 1315 m, 1295 st, 1256 sst, br, 1284 st, 1182 sst, 1153 m, 1118 m, 1068 m, 1022 st, 1000 st, 990 Sch, 878 s, 854 s, 824 st, 813 m, 750 s, 718 s, 678 m – st, 647 s, 600 s, 549 m, 504  $cm^{-1}$  m. –  $^1H$ -NMR: =  $NCH_2CH_3$   $\delta$  = 1.09 (dt),  $^3J_{HH}$  = 7.0,  $^4J_{HP}$  = 1.5 Hz; =  $NCH_2CH_3$  2.90 (dq),  $^3J_{HH}$  = 7.0,  $^3J_{HP}$  = 24.5 Hz;  $NCH_2CH_3$  und  $N(CHMe_2)_2$  unaufgelöstes m 3.0–3.7, ca. 3.38 bzw. 3.39;  $NCH_2CH_3$  1.34 (t),  $^3J_{HH}$  = 7.0 Hz;  $N(CHMe_2)_2$  1.28 (t),  $^3J_{HH}$  = 7.0 Hz,  $CM_3$  1.52 (s). –  $^{13}C$ -NMR ( $T$  = 303 K):  $CM_3$   $\delta$  = 56.5 (d),  $^2J_{CP}$  = 7.8 Hz;  $CM_3$  29.3 (s)<sup>a</sup>;  $N(CHMe_2)_2$  22.4 (s)<sup>a</sup>;  $N(CHMe_2)_2$  46.0 (d),  $^2J_{CP}$  = 6.8 Hz; =  $NCH_2CH_3$  20.5 (d),  $^3J_{CP}$  = 22.5 Hz; =  $NCH_2CH_3$  38.2 (d),  $^2J_{CP}$  = 3.9 Hz;  $NCH_2CH_3$  38.7 (d),  $^2J_{CP}$  = 10.7 Hz;  $NCH_2CH_3$  15.5 (s). – <sup>a</sup>) = nicht aufgelöst.

$C_{14}H_{33}N_6P$  (316.3) Ber. C 53.16 H 10.51 N 26.57 P 9.79

Gef. C 52.47 H 10.48 N 26.73 P 9.83 Molmasse 316 (MS)

*1,3-Di-tert-butyl-2,4-bis(tert-butylimino)-2,4-bis(diisopropylamino)-1,3,2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ -diazadiphosphetid (11c, 12c)*: 2.7 g (10 mmol) **8c** werden im offenen System unter kräftigem  $N_2$ -Strom auf ca. 200 °C erhitzt. Nach ca. 5 min ist die Ausb. quantitativ. Sublimation bei 80 °C/0.1 Torr. Versuche zur Auftrennung des Isomerengemisches wurden nicht unternommen. – MS:  $m/e$  = 547  $M^+$  (3%); 532  $M^+$  – Me (4); 503  $M^+$  –  $C_3H_7$  (39); 492 (5); 475  $M^+$  –  $C_4H_9N$  (3); 465 (12); 447  $M^+$  –  $(C_3H_7)_2N$ , 252 (100). – IR: 1450 sst, 1365 sst, 1240 s, 1180 sst, 1150 Sch, 1123 m, 1018 st, 968 st, 882 st, 862 m, 808 m, 720 s, 660 s, 598 m, 538 m, 502 m, 438  $cm^{-1}$  m – s. –  $^1H$ -NMR: =  $NCMe_3$   $\delta$  = 1.30 (d),  $^4J_{HP}$  = 0.7 Hz;  $NCMe_3$  1.48 (s);  $N(CHMe_2)_2$  4.43 (m),  $^3J_{HP}$  nicht ausreichend aufgelöst;  $N(CHMe_2)_2$  1.37 (d) bzw. 1.35 (d),  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz, oder 1.36 (dd),  $^4J_{HP}$  = 1.20 Hz. –  $^{13}C$ -NMR (303 K): =  $NCMe_3$   $\delta$  = 30.8,  $|^3J_{CP} + ^5J_{CP}|$  = 5.2 Hz; bzw. 31.7,  $|^3J_{CP} + ^5J_{CP}|$  = 4.6 Hz; =  $NCMe_3$  51.6,  $|^2J_{CP} + ^4J_{CP}|$  = 5.7 Hz, bzw. 50.0,  $|^2J_{CP} + ^4J_{CP}|$  = 6.0 Hz;  $NCMe_3$  34.9 (t),  $^3J_{CP}$  = 1.8 Hz;  $NCMe_3$  53.2 (t),  $^2J_{CP}$  = 1.7 Hz;  $N(CHMe_2)_2$  24.8,  $|^3J_{CP} + ^5J_{CP}|$  = 1.0 Hz, bzw. 24.2,  $|^3J_{CP} + ^5J_{CP}|$  = 1.0 Hz;  $N(CHMe_2)_2$  46.7,  $|^2J_{CP} + ^4J_{CP}|$  = 5.5 Hz.

$C_{28}H_{64}N_6P_2$  (546.8) Ber. C 61.51 H 11.80 N 15.37 P 11.33

Gef. C 60.77 H 11.88 N 15.38 P 11.16 Molmasse 547 (MS)

*3-[Bis(trimethylsilyl)amino]-3-(trimethylsilylimino)-1,2-di-tert-butyl- $\lambda^5$ -diazaphosphiridin (14)*: 200 mg (0.40 mmol) **10a'** werden in 1.5 ml  $C_6D_6$  gelöst und im geschlossenen NMR-Röhrchen bei Raumtemp. mit einer Hg-Tauchlampe (TQ 150, 150 Watt) extern bestrahlt. Nach Ende der Stickstoffentwicklung (ca. 7–10 h) kann  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch nur noch **14** erfaßt werden. Destilliert man den Röhrcheninhalt, so kann **14** mit etwa 100 mg Ausb. (60%) erhalten werden. Sdp. 77–80 °C/0.1 Torr. Aufgrund der geringen Ausb. wurde **14** bislang nur spektroskopisch charakterisiert. – IR: 1478 s, 1372 st, 1359 st, 1330 st, 1258 m, Sch, 1250 sst, 1223 m, 1199 m, 1073 s, 1050 s, 1020 s, 978 st, 950 sst, 925 m, 845 sst, br, 768 s, 752 st, 715 s, 698 m, 640  $cm^{-1}$  s.

- 1) Untersuchungen an Phosphazenen der KZ 2 und 3, XXI; XX. Mittel.: E. Niecke, A. Seyer und D. A. Wildbredt, *Angew. Chem.* **93**, 687 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 675 (1981). Die Ergebnisse sind zum Teil der Dissertation von H. G. Schäfer, Univ. Bielefeld 1981, entnommen. – Auszugsweise vorgetragen: E. Niecke und H. G. Schäfer, II. Int. Symposium on Inorganic Ring Systems, Göttingen 1978.
- 2) H. Staudinger und J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **2**, 635 (1919); H. Staudinger und E. Hauser, ebenda **4**, 861 (1921).
- 3) Bayer A.-G. (Erf. H. Maltz), German Pat. 1 104958 (1958) [*Chem. Abstr.* **56**, 10041 (1962)].
- 4) J. E. Leffler und R. D. Temple, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5235 (1967).
- 5) H. Bock und M. Schnöller, *Chem. Ber.* **102**, 38 (1969).
- 6) E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.* **86**, 128 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 134 (1974); E. Niecke und O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Techn.* **23**, 395 (1975).
- 7) S. Pohl, E. Niecke und B. Krebs, *Angew. Chem.* **87**, 284 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 261 (1975); S. Pohl, 5th European Crystallographic Meeting, Abstract, Kopenhagen 1979.
- 8) E. Niecke, H. G. Schäfer, W. Flick, B. Krebs und G. Henkel, in Vorbereitung.
- 9) <sup>a)</sup> S. Pohl, E. Niecke und H. G. Schäfer, *Angew. Chem.* **90**, 135 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 136 (1978). – <sup>b)</sup> E. Niecke und H. G. Schäfer, *Angew. Chem.* **89**, 817 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 783 (1977).
- 10) V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und I. R. Van Wazer, *Top. Phosphorus Chem.* **5**, 227 (1967).
- 11) O. J. Scherer und W. Gläbel, *Chem.-Ztg.* **99**, 246 (1975).
- 12) A. H. Cowley, M. S. J. Dewar, W. R. Jackson und W. B. Jennings, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1085, 5206 (1970); M.-P. Simmonin, R.-M. Lequan und F. W. Wehrli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1204.
- 13) E. Niecke, W. Flick und S. Pohl, *Angew. Chem.* **88**, 305 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 309 (1976); O. J. Scherer und M. Püttmann, *Angew. Chem.* **91**, 741 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 679 (1979).
- 14) L. N. Markovski, V. D. Romanenko und A. V. Ruban, *Synthesis* **1979**, 811.
- 15) E. Niecke und D. A. Wildbredt, in Vorbereitung.
- 16) R. Appel und M. Halstenberg, *J. Organomet. Chem.* **121**, C47 (1976).
- 17) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **81**, 871 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 861 (1969).
- 18) B. Krebs und G. Henkel, Privatmitteilung (s. auch <sup>8)</sup>).
- 19) Bei kurzzeitiger, hoher thermischer Belastung von **8c** sowie bei Photolyse erhält man die Isomeren im Verhältnis *cis:trans* = 1:1, bei mehrstündigem Erwärmen von **8c** auf ca. 90°C im Verhältnis von etwa 1.8:1 (<sup>31</sup>P/<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt).
- 20) E. Niecke und W. Bitter, *Chem. Ber.* **109**, 415 (1976).
- 21) Verbindungen dieses Typs sind ebenfalls durch photolytische Stickstoff-Eliminierung aus den Azidophosphoranen **6** zugänglich<sup>8)</sup>.
- 22) E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.* **87**, 355 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 363 (1975); E. Niecke und D. A. Wildbredt, *Chem. Ber.* **113**, 1549 (1980); R. Elgert, Staatsexamensarbeit, Univ. Bielefeld 1980.
- 23) H. Quast, M. Heuschmann und M. O. Abdel-Rahman, *Angew. Chem.* **87**, 487 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 486 (1975).
- 24) H. Quast und M. Heuschmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 967.
- 25) Diese Hypothese soll durch eine elektrocyclische Ringöffnung des bislang noch unbekanntes Diazaphosphiridins **17** sowie von semi-empirischen und ab initio-Rechnungen der Hyperfläche **9** = **17** überprüft werden.  
*Anmerkung bei der Korrektur (2. 7. 1981):* Die Synthese eines 1,2,3λ<sup>3</sup>-Diazaphosphiridins **17** und seine thermisch induzierte Ringöffnung zum Diiminophosphoran **9** ist uns kürzlich gelungen: E. Niecke, K. Schwichtenhövel, H.-G. Schäfer und B. Krebs, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 26) E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.* **85**, 586 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 585 (1973).
- 27) O. J. Scherer und N. Kuhn, *Chem. Ber.* **107**, 2123 (1974).
- 28) O. J. Scherer und N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **82**, C3 (1974).
- 29) W. Flick, Dissertation, Univ. Göttingen 1975.
- 30) O. J. Scherer und W. Gläbel, *Chem. Ber.* **110**, 3874 (1977).
- 31) H. Zorn, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1975.
- 32) L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, *Chem. Ber.* **96**, 2750 (1963).
- 33) J. A. Miller, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2959.